PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-176337

(43) Date of publication of application: 09.07.1996

(51)Int.Cl.

CO8J 11/10

CO8L 75/02 CO8L 75/04

(21)Application number : 06-324528

(71)Applicant: SUMITOMO BAYER URETHANE KK

TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing:

27.12.1994

(72)Inventor: HOSHINO YUJI MASUDA TAKAAKI

IKUTA HIROSHI MITOBE HISAO

(54) DECOMPOSITION OF POLYMER CONTAINING URETHANE BONDS AND/ OR UREA **BONDS**

(57)Abstract:

PURPOSE: To decompose a polymer bearing urethane bonds and/or urea bonds so that a liquid decomposition product of a certain quality, for example, having a certain amine value may be obtained simply by stopping the decomposition reactions, when the carbon dioxide liberated by the decomposition totals to a prescribed value.

CONSTITUTION: When (A) A polymer bearing urethane bonds and/or urea bonds such as waste polyurethane/urea chips is decomposed in the presence of (B) a decomposing agent such as ethylene glycol, for example, at 100-300° C decomposition temperature and under the normal to 200kg/cm2 pressure, the amount of carbon dioxide liberated is measured and the decomposition is continued until the carbon dioxide amounts to more than 60% based on the maximum volume to obtain this decomposition product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of

12.12.2000

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平8-176337

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

FΙ

技術表示箇所

C08J 11/10 C08L 75/02 CFF

NFX

75/04

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 4 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平6-324528

(71)出顧人 000183299

住友パイエルウレタン株式会社

平成6年(1994)12月27日

兵庫県尼崎市久々知 3 丁目13番26号 (71)出顧人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 星野 雄司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(72)発明者 増田 隆昭

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) [発明の名称] ウレタン結合および/またはウレア結合を含む重合体の分解方法

(57)【要約】

【構成】 ウレタン結合および/またはウレア結合を含む重合体を分解剤の存在下で分解することにおいて、発生する二酸化炭素の量を測定し、発生二酸化炭素の合計量が特定値になるまで、分解反応を行って液状の分解物を得る。

【効果】 簡便に、一定した品質の液状の分解物が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウレタン結合および/またはウレア結合を含む重合体を分解剤の存在下で分解する方法であって、発生する二酸化炭素の量を測定し、発生二酸化炭素の合計量が最大値の60%以上になるまで、分解反応を行って液状の分解物を得る重合体の分解方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ウレタン結合および/ またはウレア結合を含む重合体を分解する方法に関する ものである。

[0002]

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】近 年、ウレタン結合および/またはウレア結合を含む重合 体の使用量の増加に伴い、製造時に生ずる廃棄物や、市 場に出回った後にゴミとしてでる廃棄物の処理が大きな 問題となっている。この問題の解決策の一つとして、こ れらの廃棄物を分解して液化する方法がある。分解する ことによって、廃棄物は効率的に焼却することができ、 また、有効な再利用を行うことができる。重合体の分解 方法としては、分解剤としてアミンやアルコールを使用 し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物な どのアルカリ触媒を併用する方法があり、特公昭43-21079号公報、特開昭51-44179号公報など に記載されている。この場合、反応温度、重合体の組成 のバラツキ、不純物の混入などにより、反応速度が変わ るため一定した品質の液状の分解物を得るのがむずかし 61

【0003】そのため、ウレタン結合および/またはウレア結合を含む重合体を分解して液化した後、比較的品質の低い成形品の原料として再利用するか、成形品の物性に悪影響が及ばない程度のかなり低い割合で再利用することしか行われていなかった。一定の品質の液状の分解物を得るために、例えば、分解物のアミン価を追跡する方法が考えられる。しかし、アミン価の測定には比較的長い時間を要する、手順が繁雑であるといった欠点がある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、このような欠点がなく、ウレタン結合および/またはウレア結合を含む重合体から、一定した品質の液状の分解物を得る重合体の分解方法を提供することにある。本発明は、ウレタン結合および/またはウレア結合を含む重合体を分解剤の存在下で分解する方法であって、発生する二酸化炭素の量を測定し、発生二酸化炭素の合計量が最大値の60%以上、好ましくは70%以上になるまで、分解反応を行って液状の分解物を得る重合体の分解方法に関する。

【0005】発生二酸化炭素の合計量が所定の値になっ ン、アニリン、N-メチルアニリン、o-トルイジン、nた時を分解反応の停止点とする。分解反応の停止は、温 n0005

2

度を低下させること、分解物から分解剤を分離することなどによって行う。分解が完全に行われた時、発生二酸化炭素の合計量は最大になる。本発明においては、発生二酸化炭素の合計が0から最大値(単位時間当たりの発生二酸化炭素量の増加がみられなくなった時)になる間で、分解物が液状になり、かつ再利用に適した品質となる時に分解反応を停止する。それは、通常は最大値の60%以上、好ましくは70%以上になる時である。二酸化炭素の量の測定には、ガスメーターを用いるか、または、酸化カルシウムなどの吸収剤に二酸化炭素を吸収させて重量を測定するなどの方法が使える。

【0006】ウレタン結合および/またはウレア結合を含む重合体は、その原料であるイソシアネート化合物と活性水素含有化合物に、架橋剤、触媒、発泡剤、安定剤、その他の助剤を必要に応じて添加して、それらを反応させることによって製造できる。

【0007】イソシアネート化合物は、ポリイソシアネート、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、ポリイソシアネートの変性体、例えば、ウレタン変性体、カルボジイミド変性体、アロハネート変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、イソシアネートプレポリマーである。

【0008】活性水素含有化合物は、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリマーポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリアミンである。その分子量は、 $400\sim2000$ である。

【0009】架橋剤は、グリコール化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4ープタンジオール、プロピレングリコール、アミン化合物、例えば、ジエチルトリレンジアミン、tープチルトリレンジアミン、N,N,N',N'ーテトラメチルジアミノジフェニルメタン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンである。その分子量は60~400である。

【0010】分解剤としては、アルコールおよび/またはアミンを用いる。分解剤であるアミンは、脂肪族アミン、芳香族アミン、脂環式アミンおよびアルカノールアミンであり、例えば、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレンポリアミン、アニリン、Nーメチルアニリン、oートルイジン、mートルイジン、pートルイジン、1-メチル-3.5-ジ

3

x + y - 2, 6 - y + y + 1 = 1 y + y - 3 - 1 y + y - 2, y + y + 1 = 1 y + y - 3 - 1 y + 1 = 1 y + 1

【0011】分解剤であるアルコールは、1価または多価のアルコール、アルコールのアルキレンオキシド付加物であり、アルコールは、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ーブタンジオール、1,3ーブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールである。アルキレンオキシドは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドである。

【0012】分解剤であるアルコールおよび/またはアミンの使用量は、ウレタン結合および/またはウレア結合を含む重合体100重量部に対して、10~300重量部である。300重量部を越える量、例えば、1000重量部のアルコールおよび/またはアミンを使用することも可能であるが、一度に処理できる重合体の量が比較的少なくなり、効率という面で劣り、好ましいとはいえない。重合体は、一般的には固形物である。分解反応に供する固形の重合体は、0.01~5cm程度の大きさを有することが好ましい。固形の重合体は、切断、粉砕などによってこのような大きさにすることができる。分解温度は、100~300℃である。分解圧力は、常圧~200㎏/cm²である。分解反応が終了した後、過剰の分解剤、即ち、アルコールおよび/またはアミンを蒸留などにより一部またはすべて除去してもよい。30

【0013】本発明方法において、重合体は分解されて 液状の分解物が得られる。液状の分解物の粘度は、10 ~1,000,000cps/25℃である。ウレタン結 合および/またはウレア結合を含む重合体は、分解され て単量体、低分子量の重合体になる。低分子量の重合体 は活性水素を有する。活性水素を含有する基は、例え ば、アミノ基、水酸基である。また、低分子量の重合体 は、ウレタン結合および/またはウレア結合を有するこ とがある。

[0014]

【発明の好ましい態様】実施例および比較例を示し、本 発明を具体的に説明する。なお、本発明が実施例に限定 されるものではないことは言うまでもない。実施例およ び比較例において使用した各成分と設備は次の通りであ る。

【0015】 (1) 廃ポリウレタン/ウレアチップポリオールA80重量部、ポリアミンA18重量部、架橋剤A2重量部、触媒A0.1重量部、触媒B0.05重量部からなる配合液に、ポリイソシアネートAをイソシアネートインデックスが107となるように添加し、反

4

応射出成形法により、密度 1.0 3 g/cm³、曲げ弾性率 3 0 0 0 kg/cm²、引張り強度 2 5 0 kg/cm²、破断時伸 び 2 3 0 %、ヒートサグ (1 2 0 ℃×1時間、1 0 0 mm オーバーハング) 5 mmのウレタン/ウレア重合体を得た。その重合体を粗粉砕機により粒径 2 ~ 5 mmに粉砕した物

ポリオールA

グリセリンにプロピレンオキシドを付加した水酸基価28mgKOH/gのポリエーテルポリオール

10 ポリアミンA

3,5ージエチルー2,4ージアミノトルエンと3,5ー ジエチルー2,6ージアミノトルエンの混合物

架橋剤A

エチレンジアミンにプロピレンオキシドを付加した平均 分子量356、水酸基価630mgKOH/gのポリエー テルポリオール。

触媒A

ジブチル錫ジラウレート

触媒B

20 トリエチレンジアミンの33%ジプロピレングリコール 溶液

ポリイソシアネートA

ウレタン変性ジフェニルメタンジイソシアネート (イソ シアネート基含有率 2 3 %)

【0016】<u>(2)分解剤</u>

エチレングリコール

(3) 設備

容量 5 0 0 Lのステンレス製の撹拌機付き反応槽 熱交換面積 2 m²の分解剤凝縮用熱交換器

30 品川精機(株)製の乾式ガスメータ

【0017】実施例1

廃ポリウレタン/ウレアチップ200kgと分解剤200kgを反応槽に仕込み、190℃に昇温し反応を開始した。反応において二酸化炭素が発生した。気化した分解剤と二酸化炭素の混合ガスを熱交換器に導き、分解剤を凝縮し反応槽に戻したが、二酸化炭素はガスメータに導き発生量を積算した。二酸化炭素の積算量を観測し、それが6.5 m³ (標準状態での値)になった時点で反応を終了させた。反応の終了は、反応温度を100℃まで降温することによって行った。反応時間は9時間であった。分解物のアミン価は、92 mg KOH/gであった。

【0018】 実施例2

反応温度が195℃である以外は、実施例1と同様の手順を繰返した。二酸化炭素の積算発生量は6.5 m³であり、反応時間は6.5 時間であった。分解物はアミン価93 mg KOH/gであった。

比較例1

量部からなる配合液に、ポリイソシアネートAをイソシ ガスメータを使用することなく190℃で6時間反応をアネートインデックスが107となるように添加し、反 50 行った。分解物はアミン価74mgKOH/gであっ

5

た。

比較例2

ガスメータを使用することなく195℃で6時間反応を 行った。分解物はアミン価88mgKOH/gであっ た。

【発明の効果】本発明によれば、簡便に、一定した品質、例えば、一定したアミン価の液状の分解物が得られる。

6

フロントページの続き

(72)発明者 生田 広志

兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友 バイエルウレタン株式会社内 (72) 発明者 三戸部 久男

* [0019]

兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友 バイエルウレタン株式会社内